

10-53465

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To readily obtain crystal-oriented ceramics at a low cost by mixing a host material having shape anisotropic property with a material capable of producing a specific guest material and then, orientating crystal face of the host material in the mixture and heating the mixture.

SOLUTION: A host material A having shape anisotropic property is mixed with a material P capable of producing a guest material B hardly having crystal anisotropic property by reaction or a material Q comprising a precursor of the guest material B to provide a mixture. Then, crystal face or crystal axis of the host material A in the mixture is orientated. Then, the mixture is heated to produce at least one part of the guest material B on the surface of the host material A and/or in the interior thereof by using the host material A as a seed crystal. A metal oxide, a metal salt, a metal having various shape anisotropic properties, e.g. plate-like crystal can be used as the host material A. When the guest material B is a multiple oxide, an oxide, carbonate, nitrate, etc., which becomes a raw material for the materials B can be used as the material P or Q.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-53465

(43)公開日 平成10年(1998)2月24日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 4 B 35/622

識別記号

庁内整理番号

F I
C 0 4 B 35/00

技術表示箇所

E

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全20頁)

(21)出願番号 特願平9-124834

(22)出願日 平成9年(1997)4月28日

(31)優先権主張番号 特願平8-168406

(32)優先日 平8(1996)6月7日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 谷 俊彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 竹内 則人

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54)【発明の名称】 結晶配向セラミックスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができ、厚みのあるバルク材料を得ることができ、結晶配向セラミックスの製造方法を提供すること。

【解決手段】 ホスト材料Aと、材料Pまたは材料Qとを混合して混合物とする混合工程を行い、上記混合物中における上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させる配向工程を行い、これを加熱することにより、上記ホスト材料Aを種結晶として該ホスト材料Aの表面および/または内部でゲスト材料Bの一部を生成する加熱工程を行う。

図面代用写真



5 μm

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pまたは該ゲスト材料Bの前駆体よりなる材料Qを用いて、形状異方性を有するホスト材料Aを種結晶として、該ホスト材料Aの表面および/または内部で上記ゲスト材料Bの少なくとも一部を生成させると共に、上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸の配向を利用して上記ゲスト材料Bの少なくとも一部の結晶面または結晶軸を配向させることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項2】 形状異方性を有するホスト材料Aと、反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pまたは該ゲスト材料Bの前駆体よりなる材料Qとを混合して混合物とする混合工程を行い、次いで、上記混合物中における上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させる配向工程を行い、次いで、上記混合物を加熱することにより、上記ホスト材料Aを種結晶として該ホスト材料Aの表面および/または内部で上記ゲスト材料Bの少なくとも一部を生成する加熱工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項3】 請求項2において、上記加熱工程の後に上記ゲスト材料Bを粒成長させる粒成長工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項4】 形状異方性を有するホスト材料Aと、反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pまたは該ゲスト材料Bの前駆体よりなる材料Qとを混合して混合物とする混合工程を行い、次いで、上記混合物を加熱することにより、上記混合物中における上記ホスト材料Aを種結晶として該ホスト材料Aの表面および/または内部で上記ゲスト材料Bの少なくとも一部を生成する加熱工程を行い、次いで、上記混合物中における上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させる配向工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項5】 請求項4において、上記配向工程の後に上記ゲスト材料Bを粒成長させる粒成長工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項6】 反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pまたは該ゲスト材料Bの前駆体よりなる材料Qを用いて、形状異方性を有するホスト材料Aを種結晶として、該ホスト材料Aの表面および/または内部で上記ゲスト材料Bの少なくとも一部を生成させると共に、上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸の配向を利用して上記ゲスト材料Bの少なくとも一部の結晶面または結晶軸を配向させる生成配向工程を行い、次いで、上記ホスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたは該ゲスト材料Bと結晶系が同じであるゲスト材料Cに転換するための添加物を用いて、上記ゲスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたはゲスト材料Cとする転換工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項7】 形状異方性を有するホスト材料Aと、反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pまたは該ゲスト材料Bの前駆体よりなる材料Qとを混合して混合物とする混合工程を行い、次いで、上記混合物を加熱することにより、上記混合物中における上記ホスト材料Aを種結晶として該ホスト材料Aの表面および/または内部で上記ゲスト材料Bの少なくとも一部を生成する加熱工程を行い、次いで、上記ホスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたは該ゲスト材料Bと結晶系が同じであるゲスト材料Cに転換するための添加物を加える添加工程を行い、次いで、上記混合物中における上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させる配向工程を行い、次いで、上記混合物を加熱することにより、上記ホスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたはゲスト材料Cに転換する転換工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項8】 形状異方性を有するホスト材料Aと、反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pまたは該ゲスト材料Bの前駆体よりなる材料Qと、上記ホスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたは該ゲスト材料Bと結晶系が同じであるゲスト材料Cに転換するための添加物とを混合して混合物とする混合工程を行い、次いで、上記混合物中における上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させる配向工程を行い、次いで、上記混合物を加熱することにより、上記混合物中における上記ホスト材料Aを種結晶として該ホスト材料Aの表面および/または内部で上記ゲスト材料Bの少なくとも一部を生成すると共に、上記ホスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたはゲスト材料Cに転換する加熱転換工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項9】 請求項7または8において、上記転換工程または上記加熱転換工程の後に上記ゲスト材料Bまたはゲスト材料Cを粒成長させる粒成長工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、誘電体材料、焦電体材料、圧電体材料、強誘電体材料、磁性材料、イオン伝導性材料、電子伝導性材料、熱電材料、耐磨耗性材料等の機能や特性が結晶方位依存性を有する物質よりなる多結晶セラミックスであって、その結晶方位が配向した、結晶配向セラミックスの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 多結晶セラミックスの結晶面または結晶軸を配向させる技術はこれまでいくつかの提案がなされてきた。多結晶セラミックスの特定の結晶面または結晶軸を配向させることにより、特定の結晶面または結晶軸に依存する特性を大きく向上させ、単結晶に近い特性を有する多結晶セラミックスを作成することができる。

【0003】 特に極性を有する結晶軸に大きく特性が依

存する強誘電体の多結晶セラミックスでは結晶を配向させることにより、結晶が配向していない無配向の多結晶セラミックスと比較して残留分極量等の極性に由来する特性が向上するとして、特許出願や技術報告がなされている。また、磁性材料でも、結晶を配向させたフェライトセラミックスの使用により耐磨耗性が向上して磁気ヘッドの寿命が延びることが報告されている（粉体および粉末冶金、第26巻第4号、pp. 123-130, 1979）。

【0004】多結晶セラミックスの結晶を配向させる手段、方法等としては、従来各種の方法が開示されている。そのいくつかを以下に例示する。例えば、チタン酸ビスマス ($B_{14}Ti_3O_{12}$) に代表される層状ペロブスカイト型構造のように、特定の結晶面の表面エネルギーが他の結晶面に比べて著しく小さい多結晶セラミックスは、加熱しながら一軸圧力を加えるホットフォージング法により結晶が一軸配向した緻密な結晶配向セラミックスを得ることができる（Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 19, No. 1, pp 31-39, 1980）。

【0005】また、上述のチタン酸ビスマスのように結晶異方性の強い物質は板状や針状等の異方性形状を有する粉末の合成が可能である。かかる異方性形状を有する粉末をバインダーや液体と共にテープ成形や押出成形することにより、これら異方性形状の粉末を配向させた後、これを熱処理により焼結させて結晶配向セラミックスを作成する手法も知られている（J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 2, pp 289-93, 1989）。

【0006】また、スピネル構造のフェライトのように、骨格を形成する原料に板状粉末（代表的には α 型酸化鉄）を用いて、配向度（結晶の配向の程度）を高める成形方法を採用し、合成時に原料の配向軸を生成物が引き継ぐような、いわゆるトポタキシー法によって、結晶配向セラミックスを作成することは可能であった（エレクトロニク・セラミクス、'91年7月号、pp. 56-63, 1991）。ただし、この手法は原料としての酸化鉄、セラミックスとしてのフェライトのようなトポタキシー反応が可能である立体的な格子整合性を有する原料と生成物との組合せが存在する時にのみ有効である。

【0007】

【解決しようとする課題】しかしながら、結晶型が等方性（立方晶系）あるいは擬等方性（僅かに歪んだ立方晶系）の材料であって、トポタキシー反応が可能な3次元的に格子整合性のある異方性原料を持たない物質よりも結晶配向セラミックスは、高価で生産性の劣る単結晶育成に頼らない限り、作製が困難であった。

【0008】例えば、PZT（化合物名：ジルコン・チタン酸鉛）やチタン酸バリウムに代表されるように工学

的に重要な強誘電体の多くが取る結晶型であるペロブスカイト型構造は、立方構造あるいは僅かに歪んだ立方構造であり、その歪みの方向によって大きな特性の異方性を示す。

【0009】しかしこれらの物質における結晶の異方性は極めて小さく、従って、異方性形状の単結晶粉末を合成することが極めて困難である。また、骨格を構成するTi, Zr, Nb等の酸化物に対して、ペロブスカイト型における骨格構造と長周期構造が類似かつ異方性形状を有する粉末を合成することができない。このため、トポタキシー法による配向制御もできなかった。

【0010】これまでに、チタン酸カリウム繊維あるいはその誘導体である繊維状酸化チタンまたは繊維状含水酸化チタンを原料として、チタン酸鉛やチタン酸バリウム等の配向セラミックスを作製する技術が特許公告されている（特公昭63-24949号、特公昭63-24950号、特公昭63-43339号、特公昭63-43340号、特公昭63-43341号）。

【0011】しかし、ペロブスカイト構造とは異なるTi-O結合骨格を持つチタン酸カリウム繊維やその誘導体を用いて結晶配向セラミックスを作製することは原理的に極めて困難である。なぜならば、仮にチタン酸カリウム繊維やその誘導体の粉末を配向させることができたとしても、反応によってペロブスカイト構造の化合物を生成する際にはTi-O結合骨格の再配列が伴わざるをえず、このときに結晶配向を保持することが極めて困難である。

【0012】結晶が配向したペロブスカイト型構造をとる結晶配向セラミックスをえる別の方法は、スパッタリング、化学気相蒸着(CVD)、ゾルゲル等の方法で基板上に薄膜を作製することである。この方法としては、ペロブスカイト型構造の特定の結晶面と格子整合性のよい基板表面を利用するエピタキシーと、基板の結晶方位とは無関係に表面エネルギーの差違や元素の供給量の差違等によって特定の結晶面が配向するセルフ・テクスチヤーが知られている。

【0013】しかしながら、このような方法は厚い膜を作るためには製膜時間が長くなり、製造コストが高価になるばかりでなく、膜が基板に拘束されていることから以下に示す問題が生じる。一つは、膜厚を厚くしようとすれば熱処理の際に結晶化や緻密化に伴う応力が発生することである。もう一つは、基板との熱膨張率の差によって膜において亀裂が生じることである。更に一つは膜が基板より剥離するという問題である。以上により上記方法においては膜の破壊が起こりやすい。従って、このような方法で $5\mu m$ を超えるような厚みを持った結晶配向セラミックスを得る事は極めて困難である。よって、上述の方法はバルク材料を得るための方法としては不適当である。

【0014】本発明は、かかる問題点に鑑み、従来方法

では製造が困難であったペロブスカイト型構造を有する化合物に代表される、等方性または擬等方性の構造を有する酸化物多結晶セラミックスからなる結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができ、また上述の等方性または擬等方性の構造を有する酸化物多結晶セラミックスよりなる厚みのあるバルク材料を得ることができ、結晶配向セラミックスの製造方法を提供しようとするものである。

【0015】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pまたは該ゲスト材料Bの前駆体よりなる材料Qを用いて、形状異方性を有するホスト材料Aを種結晶として、該ホスト材料Aの表面および/または内部で上記ゲスト材料Bの少なくとも一部を生成させると共に、上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸の配向を利用して上記ゲスト材料Bの少なくとも一部の結晶面または結晶軸を配向させることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法にある。

【0016】上記ホスト材料Aとしては、予め結晶面または結晶軸が配向したものを準備し、このものの配向をそのまま利用することができる。あるいは本発明にかかる結晶配向セラミックスの製造方法の工程中で、ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させることもできる。なお、請求項における「ホスト材料Aの表面および/または内部」という表現は、「ホスト材料Aの表面と内部とのいずれか一方または双方において」ということを示している。

【0017】また、上記工程中でホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させる場合、ホスト材料Aの表面および/または内部でゲスト材料Bの少なくとも一部を生成する前に、上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させることができる。あるいは上記ゲスト材料Aの表面および/または内部でゲスト材料Bの少なくとも一部を生成した後に、上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させることもできる。また、上記材料Pまたは材料Qを用いて上記ゲスト材料Bを生成する方法としては、後述するように、上記材料Pまたは材料Qを加熱する方法等がある。

【0018】請求項1に記載の発明では、材料Pまたは材料Qを用い、ホスト材料Aを種結晶として、該ホスト材料Aの表面および/または内部でゲスト材料Bの少なくとも一部を生成させると共に、該ホスト材料Aの結晶面または結晶軸の配向を利用して上記ゲスト材料Bの少なくとも一部の結晶面または結晶軸を配向させる。従つて、上記ホスト材料Aの表面の結晶格子をテンプレートとする形で上記材料Pまたは材料Qより上記ゲスト材料Bの結晶の少なくとも一部が生成する。また、上記ホスト材料Aの表面近傍の内部、例えば表面近傍の層間で、ホスト材料Aの結晶格子をテンプレートとする形で上記材料Pまたは材料Qよりの拡散により上記ゲスト材料B

の結晶の少なくとも一部が生成することもある。即ち、上記ゲスト材料Bの結晶の少なくとも一部は上記ホスト材料Aの結晶格子と整合性がある状態でエピタキシャル生成する。

【0019】なお、上記ホスト材料Aの表面および/または内部で生成し、該ホスト材料Aの結晶格子と方向が揃った状態にあるゲスト材料Bは全部であっても一部であってもよい。一部の場合には、上記ホスト材料Aの表面および/または内部以外に無配向に生成したゲスト材料Bが存在する。

【0020】上記ゲスト材料Bが上記ホスト材料Aの結晶格子と整合性がある状態で生成する理由を以下に記載する。上記ホスト材料Aの表面および/または内部の結晶格子において上記ゲスト材料Bが生成する際には、上記ホスト材料Aの表面および/または内部の結晶格子と格子整合性を持つ上記ゲスト材料Bの結晶の方が、格子整合性を持たない結晶よりも安定に存在できる。言い換えれば、格子整合性を持つゲスト材料Bの結晶の方が上記ホスト材料Aの結晶格子に対する界面エネルギーが小さいため、格子整合性を持たない結晶よりもエネルギー利得が大きくなる。

【0021】以上により、ゲスト材料Bの結晶は配向したホスト材料Aの表面および/または内部の結晶格子と格子整合性を持つようにエピタキシャル生成する。従つて、ゲスト材料Bの結晶そのものが配向し易いか配向し難いかにかかわらず、ゲスト材料Bの少なくとも一部は配向した状態で結晶となる。そして、本発明の製造方法においては、上記ホスト材料Aとして形状異方性を有する物質を用いている。更に、形状異方性を有する物質は一般に配向し易い物質である。このためホスト材料Aを配向した状態とすることは大変容易である。以上により、容易に配向したゲスト材料Bを含む結晶配向セラミックスを得ることができる。

【0022】以上のとく、本発明によれば、従来方法では製造が困難であったペロブスカイト型構造を有する化合物に代表される、等方性または擬等方性の構造を有する酸化物多結晶セラミックスからなる結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができ、また上述の等方性または擬等方性の構造を有する酸化物多結晶セラミックスよりなる厚みのあるバルク材料を得ることができ、結晶配向セラミックスの製造方法を提供することができる。

【0023】また、請求項2の発明は、形状異方性を有するホスト材料Aと、反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pまたは該ゲスト材料Bの前駆体よりなる材料Qとを混合して混合物とする混合工程を行い、次いで、上記混合物中における上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させる配向工程を行い、次いで、上記混合物を加熱することにより、上記ホスト材料Aを種結晶として該ホスト材料Aの表面および/また

は内部で上記ゲスト材料Bの少なくとも一部を生成する加熱工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法にある。

【0024】上記ホスト材料Aは形状異方性を有する物質であり、ゲスト材料Bが生成する際に種結晶となる物質である。上記ホスト材料Aとしては、後述する条件を満たす板状または柱状等の各種形状異方性を有する金属酸化物、金属水酸化物、金属塩、金属等を使用することができる。また、上記ホスト材料Aの形状はどのような形状でもよいが、材料Pまたは材料Qとの混合のしやすさ等を考慮するとより粉末状の形状を持つことが好ましい。

【0025】上記ゲスト材料Bは本発明にて作製しようとする結晶配向セラミックスを構成する物質である。従って、特定の結晶面または結晶軸に依存する特性を有する物質であればいかなる物質でも用いることができる。ただし、本発明の効果を活かすためには、特に従来方法において結晶配向セラミックスを作製し難かった等方性または擬等方性の結晶構造を有する物質とすることが好ましい。

【0026】上記材料Pまたは材料Qは熱分解等の加熱により生じる各種反応にてゲスト材料Bを生成可能な物質または前駆体であればいかなるものでもよい。また、上記材料Pまたは材料Qは純物質であっても混合物であってもよい。また、上記材料Pまたは材料Qの形状としてはどのような形状でもよいが、ホスト材料Aとの混合の容易性等を考慮すると粉末状または液状の形態を持つことが好ましい。なお、上記ホスト材料Aと上記ゲスト材料Bとの間に生じる詳細な条件等は後述する。また、混合工程、配向工程、加熱工程に関しても後述する。

【0027】請求項2に記載の発明にかかる混合工程において、上記材料Pまたは材料Qと上記ホスト材料Aとが混合され混合物となる。この混合物に対し後述する配向工程を施すことにより、上記混合物中のホスト材料Aの結晶面を配向した状態とができる。その後、上記加熱工程を上記材料Pまたは材料Qよりゲスト材料Bが生成する条件において行うことにより、上記ホスト材料Aの表面および/または内部の結晶格子をテンプレートとする形で上記材料Pまたは材料Qよりゲスト材料Bの結晶の少なくとも一部がエピタキシャル生成する。以上により、ゲスト材料Bの結晶の少なくとも一部はホスト材料Aの結晶格子と方向を揃えた状態で生成する。

【0028】なお、上記ホスト材料Aの表面および/または内部で生成しかつ該ホスト材料Aの結晶格子と方向を揃えた状態とで生成したゲスト材料Bは全部であっても一部であってもよい。一部の場合には、上記ホスト材料Aの表面および/または内部以外に無配向に生成したゲスト材料Bが存在する。

【0029】上記ゲスト材料Bが上記ホスト材料Aの結晶格子と方向を揃えた状態で生成する理由を以下に記載

する。上記ホスト材料Aの表面および/または内部の結晶格子において上記ゲスト材料Bがエピタキシャル生成する際には、上記ホスト材料Aの表面および/または内部の結晶格子と格子整合性を持つゲスト材料Bの結晶の方が、格子整合性を持たない結晶よりも安定に存在できる。言い換えれば、格子整合性を持つゲスト材料Bの結晶の方が上記ホスト材料Aの結晶格子に対する界面エネルギーが小さいため、格子整合性を持たない結晶よりもエネルギー利得が大きくなる。

【0030】以上により、ゲスト材料Bの結晶は配向したホスト材料Aの表面および/または内部の結晶格子に沿ってエピタキシャル生成する。従って、ゲスト材料Bの結晶そのものが配向し易いか配向し難いかにかかわらず、ゲスト材料Bの少なくとも一部は配向した状態で結晶となる。

【0031】そして、本請求項においてはホスト材料Aとして形状異方性を有する物質を用いている。形状異方性を有する物質はより配向しやすい物質であるため、ホスト材料Aを配向した状態とすることは大変容易である。以上により、配向したゲスト材料Bを含む結晶配向セラミックスを容易に得ることができる。

【0032】また、請求項1、2に記載の発明の製造方法は共に特別な装置等を必要としないため、安価に上記結晶配向セラミックスを作製することができる。また、配向した状態にあるバルク材料を得やすい物質をホスト材料Aとして用いることにより、上述したごとく、ゲスト材料Bが配向し易いか配向し難いかにかかわらず、配向したゲスト材料Bを含むバルク材料を容易に得ることができる。

【0033】次に、上記ホスト材料Aについて説明する。上記ホスト材料Aは形状異方性を有する材料である。つまり、結晶異方性を有する物質に対し異方性形状を付与して作製した材料である。なお、上記形状異方性とは、例えば板状、柱状、針状、鱗状の粉末のように粒子の長軸寸法と短軸寸法との比が大きいことを意味する。この比が3以上ある材料、好ましくは5以上ある材料が本発明に適する。

【0034】また、上記結晶異方性とは、その結晶構造が層状ペロブスカイト型構造、層状岩塩構造、コランダム型構造、タンクステンブロンズ型構造、マグネットランバイト型構造等の異方性の強い構造であることを表している。なお、結晶異方性を有する物質は、例えば板状、柱状、針状、鱗状等の異方的な形状を有する粉末を容易に作製することができる。また、このうち層状構造を持つ物質は、表面の他に表面近傍の層間にもゲスト材料Bをエピタキシャル生成することができるためさらに好ましい。

【0035】そして、上記粉末における形状異方性の程度は大きいほど好ましい。特に、形状の長手方向の寸法を幅または厚みで割った値、いわゆるアスペクト比が5

以上あることが好ましい。これにより、上記ホスト材料Aを、押出、遠心成形、ドクターブレード、非等方的加圧、圧延等の成形法を利用して容易に配向成形することができる。なお、上記アスペクト比は10以上であることが更に好ましい。

【0036】また、上記粉末の長手方向の長さは0.5 μm 以上であることが好ましい。これにより、界面エネルギーの利得を大きくして、ゲスト材料Bのエピタキシー生成をより容易とすることができます。また、上記ゲスト材料Bがエピタキシー生成することにより得られた結晶を大きくすることができます。エピタキシー生成したゲスト材料Bの結晶が大きい場合には、後述する粒成長工程においてオストワルド成長の原理により、上記ゲスト材料Bの結晶を更に大きく粒成長させることができる。なお、上記粉末の長手方向の長さは5 μm 以上であることが更に好ましい。

【0037】また、上記形状異方性を有する粉末は、結晶異方性を有する物質を液相または気相中で合成することにより容易に得ることができます。特にアスペクト比の大きな粉末を得るために、高温の融液中で合成するフラックス法、水熱法、または過飽和溶液中で析出させる方法を採用することが好ましい。これらの場合、液相は合成時に微量存在するだけで十分効果を發揮する。

【0038】次に、上記ホスト材料Aとして使用可能な物質について説明する。まず、上記ホスト材料Aとしては金属酸化物、金属水酸化物、金属塩、金属等を使用することができる。そして、上記ホスト材料Aは、該ホスト材料Aの結晶における少なくとも一つの結晶面の二次元結晶格子が、ゲスト材料Bの結晶における少なくとも一つの結晶面の二次元結晶格子と格子整合性を有することが必要である。

【0039】上記ゲスト材料Bに対する好ましいホスト材料Aとは、該ホスト材料Aを構成する形状異方性を有する粉末において、該粉末中の最も面積の広い面を構成する結晶面（例えば、柱状の粉末であれば柱の側面を構成する結晶面）とゲスト材料Bの少なくとも一つの結晶面との間に格子整合性を有することである。

【0040】即ち、ホスト材料Aにおける結晶格子をテンプレートとしてゲスト材料Bの結晶がエピタキシャル生成するためには、両者は少なくとも各々一つの結晶面の二次元格子が格子整合性を有していないなくてはならない。そして、最も面積の広い面において格子整合性を得ることができればゲスト材料Bを効率良くエピタキシャル生成させることができる。

【0041】なお、以下に格子整合性の例を挙げる。例えば、上記ホスト材料Aが金属酸化物である場合について説明する。上記ホスト材料Aの結晶格子において、酸素が存在する格子点の少なくともひとつ、または金属元素が存在する格子点の少なくともひとつが、上記ゲスト材料Bのある結晶面の二次元結晶格子における相似の格

子点に当たる。ホスト材料Aとゲスト材料Bとの間にこの関係が成立する場合、両者の間には格子整合性が存在する。

【0042】なお、格子整合性とはホスト材料Aとゲスト材料Bとの相似位置における格子寸法の差を、基準となるホスト材料Aの格子寸法で割った値である。そして、上記格子整合性の値が20%以下となるようにホスト材料Aとゲスト材料Bとを選択することが好ましい。これにより、ホスト材料Aとゲスト材料Bとの間に低い界面エネルギーが実現しやすくなる。従って、ゲスト材料Bのエピタキシャル生成を容易とすることができます。なお、上記格子整合性の値は10%以下であることがより好ましい。

【0043】そして、あるゲスト材料Bに対する最も好ましいホスト材料Aとは、ゲスト材料Bの結晶構造において最も強い化学結合と相似の化学結合を有するホスト材料Aである。このようなホスト材料Aを使用することにより、ホスト材料Aの特定面とゲスト材料Bの特定面との間の界面エネルギーがより小さくなり、エピタキシー生成容易な組み合わせを得ることができる。

【0044】例えば、上記ゲスト材料Bがペロブスカイト型構造である場合について説明する。上記ペロブスカイト型構造における最も強い化学結合は、一般的には、酸素八面体の中心に位置するTi, Zr, Nb, Mn, Fe, Mg, Zn等の金属元素と酸素とが交互に結合した結合鎖である。

【0045】上記結合鎖は三方向に延びており、従つて、三方向に連結する上記結合鎖のうち二方向を含む面、即ち、ペロブスカイト型構造を擬立方晶とみなした場合、{100}面と相似の結晶面を有するホスト材料Aを選択することが好ましい。なお、擬立方晶とは、立方晶より僅かに歪んだ結晶格子を示している。ペロブスカイト型構造は正確には立方晶でない物質を多数含んでいるが、本明細書ではこれを立方晶と近似し、擬立方晶として議論を進める。

【0046】従つて、上記ゲスト材料Bがペロブスカイト型構造を有する場合には、Ti, Zr, Nb, Mn, Fe, Mg, Zn等の金属元素と酸素とが交互にならぶ結合鎖が直角または直角に近い角度で二本交差した結晶面を持つ物質をホスト材料Aとして用いることが好ましい。上述の条件に適合する金属酸化物としては、いわゆる層状ペロブスカイト型構造を有する物質が、層間の結合が比較的弱いために形状異方性のある（配向できる）粉末を合成しやすく、かつ、ペロブスカイト型構造と共に金属元素-酸素結合骨格を有し、ペロブスカイト型物質のホスト材料Aになり得るという点で最も好ましい。

【0047】上記層状ペロブスカイト型構造を有する物質の中で最も一般的な物質は、 Bi_2O_3 層が数層のペロブスカイト層を挿んだ構造を有する、いわゆるビスマ

ス層状化合物である。上記ビスマス層状化合物の具体例としては、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ (チタン酸ビスマス)、 $BiVO_{5.5}$ 、 Bi_2WO_6 等の化合物が挙げられる。

【0048】なお、一般的に $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_nO_{3m+1})^{2-}$ で表される物質を挙げることもできる。この場合の、AはNa、Sr、Pb、希土類元素等1～3価の金属元素、BはTi、Nb、Ta等の金属元素である。また、上述のカテゴリーに含まれる物質としては、 $SrBi_2Nb_2O_9$ 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ 、 $BaBi_2Nb_2O_9$ 、 $BaBi_2Ta_2O_9$ 、 $BaBi_3Ti_2NbO_{12}$ 、 $PbBi_2Nb_2O_9$ 、 $PbBi_2Ta_2O_9$ 、 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 、 $BaBi_4Ti_4O_{15}$ 、 $PbBi_4Ti_4O_{15}$ 、 $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ 、 $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$ 等の多くの化合物を挙げることができる。また、高温超伝導材料として知られる銅を含む一連の層状ペロブスカイト型構造の化合物も上記カテゴリーに含まれる。

【0049】また、Biを含まない層状ペロブスカイト型構造を有する物質で、上記ホスト材料Aとして使用できる物質は、 Sr_2TiO_4 、 $Sr_3Ti_2O_7$ 、 $Sr_4Ti_3O_{10}$ 、 $Ca_3Ti_2O_7$ 、 $Ca_4Ti_3O_{10}$ 、 Sr_2RuO_4 、 $(La, Sr)_2MnO_4$ 、 $(La, Sr)_2CrO_4$ 、 K_2NiF_4 等の、いわゆるRudolflesden-Popper型化合物が挙げられる。

【0050】なお、以上に示したホスト材料Aは融液または溶液の存在下で合成することにより容易に板状形状を呈することができるため、より好ましい。例えば、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ の原料である酸化ビスマスと酸化チタンを溶融塩中で加熱することにより、本発明のホスト材料Aとして使用することができる板状の粉末を得ることができる。また、酸化ビスマスの量を化学量論比以上として酸化チタンと混合し、酸化ビスマスの融点以上の温度で熱処理してもよい。また、酸化ビスマスと酸化チタンを溶解した水溶液またはソルをオートクレーブ中で加熱してもよい。

【0051】なお、これまでに挙げた物質以外であっても、ゲスト材料Bがペロブスカイト型構造である場合には、該ゲスト材料Bの{110}面または{111}面と相似の結晶面を持つ物質であればホスト材料Aとして使用することができる。例えば、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiTiO_2$ 、 $LiInO_2$ を始めとする層状岩塩構造の物質はペロブスカイト型構造における{111}面と相似の結晶面(層状岩塩構造においては{001}面に相当する)を有するホスト材料Aとして使用することができる。

【0052】この他、 ZnO 等のウルツ鉱型構造の物質、 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 型構造、 $BaFe_{12}O_{19}$ 等のマグネシウムプランバイト型構造の物質もペロブスカイト型構造の{111}面と相似の結晶面を有するホスト材料Aとして使用することができる。また、 $\alpha-Fe_2O_3$

のようなコランダム型構造及び $FeTiO_3$ のようなイルメナイト型構造の物質も、ペロブスカイト型構造の{111}面と相似の結晶面を有するホスト材料Aとして使用することができる。

【0053】また、タングステンブロンズ型構造の化合物も、ペロブスカイト型構造の{111}面と相似の結晶面を有するホスト材料Aとして使用することができる。さらに、 $Sr_2Nb_2O_7$ 、 $La_2Ti_2O_7$ 等は、ペロブスカイト型構造の{110}面と相似の結晶面を有するホスト材料Aとして使用することができる。また、これらの結晶異方性を有するホスト材料Aは、ゲスト材料Bがペロブスカイト型構造以外の場合においても広く適用可能である。

【0054】次に、上記ゲスト材料Bとして使用可能な物質について説明する。上記ゲスト材料Bは、特定の結晶面または結晶軸に依存する特性を有する物質であればいかなるものでもよい。ただし、本発明の効果を活かすためには、特に従来方法において結晶配向セラミックスを得難かった等方性または擬等方性の結晶構造を有する物質とすることが好ましい。

【0055】上記等方性または擬等方性の結晶構造の例としては、例えばペロブスカイト型構造、スピネル型構造、岩塩型構造、萤石型構造、赤銅型構造、閃亜鉛鉱型構造、C-希土構造、パイロクロア型構造、ガーネット型構造、 ReO_3 型構造等が挙げられる。

【0056】また、特にペロブスカイト型構造を有する物質では、 $SrTiO_3$ 等の誘電体、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 、 $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ 等の強誘電体、 $PbZrO_3$ 、 $NaNbO_3$ 等の反強誘電体、 $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 、 $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 、 $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ 等の緩和型強誘電体、 $(La, Ca)MnO_3$ 等の磁性体、 Ba_2LnIrO_6 ($Ln=La, Ce, Pr, Eu, Ho, Er, Yb, Lu$) 等の半導体を挙げることができる。

【0057】もちろんこれらの化学式で挙げた材料にとどまらず、殆ど全てのペロブスカイト型構造を有する物質に対し、本発明による製造方法を利用して結晶配向セラミックスを作製することができる。また、これらの物質間の固溶体にも適用することができる。

【0058】例えば、共にペロブスカイト型構造である $PbTiO_3$ と $BiFeO_3$ の固溶体はキュリー温度での相転移に伴う歪みが大きいため、焼結後の冷却過程で破壊が生じやすく、従来方法においては、通常の多結晶セラミックスさえ得ることが困難であった。しかしながら、本発明の製造方法によれば、 $PbTiO_3$ と $BiFeO_3$ の固溶体よりなる配向結晶セラミックスを得ることができる。

【0059】なお、以上の説明においては、ゲスト材料

Bとしてペロブスカイト型構造を主として提示したが、他の構造の物質に対しても同様に本発明の適用が可能であることはいうまでもない。例えば、ペロブスカイト型構造以外の重要な化合物としては、例えばスピネル型構造の化合物が挙げられる。

【0060】また、スピネル型構造の化合物がゲスト材料Bである場合においても、ホスト材料Aの選択において最も重要なことは格子整合性がよいことである。また、結晶格子の骨格をなす金属元素が同じである、またはその化学特性が近いことが好ましい。なぜならば、こうした組み合わせではホスト材料Aとゲスト材料Bとの間の界面エネルギーが低く、ゲスト材料Bのエピタキシャル生成が容易となるためである。

【0061】なお、いずれの結晶構造を有するゲスト材料Bにおいても、上記結晶格子の骨格を構成する金属元素は、ホスト材料A、ゲスト材料Bの双方共に、例えばTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Mn, Cr, Co, Ni等の遷移金属元素を挙げることができる。また、B, Si, Al等の軽元素を挙げることもできる。

【0062】次に、上記材料Pまたは材料Qは、ゲスト材料Bが複合酸化物の場合にはその原料となる単純酸化物の他、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩、アルコキシド等の後述の加熱工程においてゲスト材料Bを構成する酸化物等となり得る物質であればいかなるものでも使用することができる。また、上記材料Pまたは材料Qは固体や液体として用いることも、水や有機溶媒に溶解または懸濁している状態で使用してもよく、これらの液体中で錯体を作製して使用してもよい。

【0063】また、気相の原料を用いてホスト材料Aの表面および/または内部に付着させてもよい。例えば、上記ゲスト材料Bとして、BaTiO₃, PbTiO₃, Pb(Zr, Ti)O₃, Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃等を選択した場合には、TiO₂, PbO, ZrO₂, Bi₂O₃等の酸化物、BaCO₃, Na₂CO₃等の炭酸塩を用いることができる。また、Ti, Zr, Naのアルコキシド、酢酸鉛、酢酸ビスマスを原料としてこれらの金属元素を含むゾルを用いてもよい。

【0064】次に、上記混合工程につき説明する。まず、上記ホスト材料Aと上記材料Pまたは材料Qの混合は乾式で行ってもよいが、望ましくは水または有機溶媒中でボールミルや攪拌機を用いて行う。なお、Na₂CO₃のように水溶性のホスト材料Aを用いる場合には、混合後にホスト材料A及び材料Pまたは材料Qが偏析し難い条件にて液体成分の除去を行う必要がある。この場合の手段として、吸引濾過、蒸発乾燥を行う場合には、これをすみやかに行う必要がある。望ましくはこの手段としてスプレードライヤー等を用いる。ただし、次の配向工程でドクターブレードのような湿式成形を行なう場合は混合したスラリーをそのまま使用するので乾燥は必

要ない。

【0065】また、上記混合工程において、上記ホスト材料A及び上記材料Pまたは材料Qに対して、通常、分散剤の他、この混合物を後述する配向する際に必要となる結合材、可塑剤等も同時に添加、混合することができる。

【0066】また、上記ホスト材料Aの体積は、最終的に作製しようとする結晶配向セラミックス100%に対して5%以上とすることが好ましい。これによれば、作製した結晶配向セラミックスにおいて、結晶面または結晶軸に依存する特性を実用上、意味ある程度にまで高めることができる。

【0067】なお、上記結晶配向セラミックスにおける配向度は、X線回折の強度から計算するLotgering法にて求めるのが一般的である。上記ホスト材料Aの体積を5%以上とした場合には、結晶配向セラミックスの配向度を10%以上とができる。更に、上記ホスト材料Aの体積を20%以上とした場合には、結晶配向セラミックスの配向度を30%以上とができる。また、後述するドクターブレード、押出成形等の成形手段により得られた成形体に対し、積層圧着、圧延等を組合せることにより、配向度が50%を越えるような結晶配向セラミックスを得ることも可能である。

【0068】また、上記ホスト材料Aの体積が多いほど、該ホスト材料Aを構成する粉末間の距離が小さくなる。このため、後述のオストワルド粒成長が容易となり、ゲスト材料Bの配向度を高めることができる。しかしながら、ホスト材料Aが増えた分ゲスト材料Bの体積が減少するため、上記ホスト材料Aの体積の上限は80%とすることが好ましい。

【0069】次に、上記配向工程につき説明する。上記配向工程において上記混合物中のホスト材料Aを各種手段により配向した状態となす。また、上記配向工程において上記混合物を同時に成形して成形体とするのが好ましい。上記手段としては、湿式または乾式の一軸加圧、押出成形、ドクターブレード等を用いたテープ成形、圧延、遠心成形等を採用することができる。また、水または有機溶媒を含む混合物より成形された成形体は、通常、次の加熱工程に先立って、水または有機溶媒を除去する乾燥工程を行う。

【0070】次に、上記加熱工程につき説明する。上記配向工程において得られた成形体を加熱することにより、ホスト材料Aを種結晶として、該ホスト材料Aの表面および/または内部にてゲスト材料Bの少なくとも一部を生成する。この加熱工程は、例えば熱分析等で見出すことができる材料Pまたは材料Qよりゲスト材料Bが合成される温度を越える温度であり、かつ可能な限り低い温度において、最低限必要な時間のみ行なうことが好ましい。これにより、ホスト材料Aの表面および/または内部に対するゲスト材料Bのエピタキシ生成のみを優

先的に進行させることができる。

【0071】上記加熱温度は具体的には得ようとする結晶配向セラミックスであるゲスト材料Bの種類によって異なる。しかし、ゲスト材料Bが通常の酸化物である場合には、上述の理由から200℃～1200℃の範囲で行なうことが好ましい。また、この加熱工程における外部雰囲気としては大気または酸素を用いることが好ましい。なお、上記温度が200℃未満である場合にはゲスト材料Bの十分なエピタキシャル成長が困難となるおそれがある。一方、1200℃を越えた場合には配向していないゲスト材料Bの粗大な粒子が生成し易くなるおそれがある。

【0072】しかしながら、上記加熱工程として水熱反応を利用する場合、溶液からの析出反応を利用する場合においては、上述の200～1200℃以下の温度、ゲスト材料Bの種類にも依存するが例えば20℃～250℃といった低温において行なうことができる。ただし、加熱工程の継続時間は10分以上必要となる。上記温度が20℃未満である場合には、ゲスト材料Bの十分なエピタキシャル成長が困難となるおそれがある。また250℃を越えた場合には、ホスト材料Aの表面および／または内部が腐食によって荒らされ、ゲスト材料Bのエピタキシャル成長が困難となるおそれがある。また、継続時間が10分より短い場合には十分なエピタキシャル成長が困難となるおそれがある。

【0073】また、上記加熱工程における加熱手段は特に問わず、電気炉、ガス炉、イメージ炉等の各種の炉が使用することができる。しかしながら、マイクロ波やミリ波等を用い、ホスト材料Aを優先的に加熱するといった手法は、ホスト材料Bの表面上でのゲスト材料Bのエピタキシャル生成を促進することができるため、有効な手段である。

【0074】次に、請求項3の発明のように、上記加熱工程の後に上記ゲスト材料Bを粒成長させる粒成長工程を行なうことが好ましい。

【0075】これにより、ホスト材料Aの表面および／または内部以外の部分において生成した無配向のゲスト材料Bをエピタキシ生成により配向した状態にあるゲスト材料Bが粒成長の過程において取り込むことができる（オストワルド粒成長）。よって、結晶配向セラミックスの配向度をより高めることができる。

【0076】なお、上記粒成長工程は、通常、ゲスト材料Bの緻密化のために行なわれる焼結等の温度領域で行なうことが好ましい。これにより、緻密化を達成する過程において同時に配向性を高めることができる。なお、上記温度は、ゲスト材料Bの種類に依存するが、例えは800℃～1600℃において行なうことが好ましく、上記ゲスト材料Bがエピタキシャル生成する温度領域よりも更に高温で行なわれる。

【0077】なお、上記温度が800℃未満である場合

には、粒成長による配向度の向上が不十分であり、また1600℃を越えた場合には、材料によっては熱分解が非常に激しくなるおそれがある。また、粒成長工程の継続時間は30分以上であることが好ましい。工程の継続時間がこれより短い場合には、充分に粒成長が行なわれないおそれがある。

【0078】また、上記粒成長工程は、上記ゲスト材料Bが酸化物よりなる場合には、空气中または酸素中で行なうことができるが、酸素雰囲気で行なうことでより高密度となるため好ましい。

【0079】また、必要に応じて、さらに緻密化するために上記粒成長中に機械的加圧または静水圧加圧処理を行うことも有効である。また、上記加熱工程の後に得られた物質を静水圧加圧処理することにより、上記ゲスト材料Bの粒成長と緻密化とをより容易に行なうことができる。

【0080】請求項3または請求項5の発明のように、上記粒成長工程において、ホスト材料Aとゲスト材料Bとの間には多少の揮発成分の蒸散や拡散が生じ、熱力学的により不安定な成分（例えは層状ペロブスカイト物質とペロブスカイト物質との組み合わせならば、層状ペロブスカイト物質）の側の一部に組成の変化及び結晶構造の変化が生じることがある。

【0081】ここで、ホスト材料Aと混合する材料Pまたは材料Qの組成がゲスト材料Bを合成するために必要な化学量論比に一致していれば、上記熱処理後の焼結体中にも、ゲスト材料Bの他、ホスト材料Aまたはこれに一部のゲスト材料Bの組成が拡散した材料が残留する。例えは、ホスト材料Aが層状ペロブスカイト型化合物であり、ゲスト材料Bがペロブスカイト型化合物である場合には、熱処理後の焼結体中に層状ペロブスカイト型化合物及びペロブスカイト型化合物がいずれも結晶配向して残留する。

【0082】次に、請求項4の発明は、形状異方性を有するホスト材料Aと、反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pまたは該ゲスト材料Bの前駆体よりなる材料Qとを混合して混合物とする混合工程を行い、次いで、上記混合物を加熱することにより、上記混合物中における上記ホスト材料Aを種結晶として該ホスト材料Aの表面および／または内部で上記ゲスト材料Bの少なくとも一部を生成する加熱工程を行い、次いで、上記混合物中における上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させる配向工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法にある。

【0083】本請求項にかかる製造方法においては、混合工程の後に熱処理工程を行い、その後配向工程を行って結晶配向セラミックスを作製する。なお詳細は請求項1及び請求項2と同様である。

【0084】次に、請求項5の発明のように、上記配向工程の後に上記ゲスト材料Bを粒成長させる粒成長工程

を行うことが好ましい。これにより、請求項3と同様に結晶配向セラミックスの配向度をより高めることができるもの。

【0085】次に、請求項6の発明は、反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pまたは該ゲスト材料Bの前駆体よりなる材料Qを用いて、形状異方性を有するホスト材料Aを種結晶として、該ホスト材料Aの表面および/または内部で上記ゲスト材料Bの少なくとも一部を生成させると共に、上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸の配向を利用して上記ゲスト材料Bの少なくとも一部の結晶面または結晶軸を配向させる生成配向工程を行い、次いで、上記ホスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたは該ゲスト材料Bと結晶系が同じであるゲスト材料Cに転換するための添加物を用いて、上記ゲスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたはゲスト材料Cとする転換工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法にある。

【0086】上記ホスト材料Aをゲスト材料Cに転換するための添加物は、上記生成配向工程で添加することができる。あるいは上記生成配向工程の終了後に添加することもできる。上記生成配向工程で添加する場合としては、本発明にかかる製造方法の最初の段階で添加することができる。あるいはホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させる際に添加することもできる。またはゲスト材料Bを生成させる際に添加することもできる。即ち、生成配向工程のいずれの段階においても添加することができる。

【0087】本請求項6の発明における生成配向工程においては、上述した請求項1または他の請求項と同様なプロセスを経て、ホスト材料Aを種結晶として、その表面および/または内部で上記ゲスト材料Bの少なくとも一部を生成させ、更に上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸の配向を利用して上記ゲスト材料Bの少なくとも一部の結晶面または結晶軸を配向させている。そして、本請求項6において、転換工程に入る前（生成配向工程が終了した後）にはホスト材料Aとゲスト材料Bとの混合状態を呈している。そして、上記材料Pまたは材料Qの少なくとも一部は上記ホスト材料Aに対してエピタキシャル生成されたゲスト材料Bとなっている。また、上記ホスト材料Aは配向した状態にある。

【0088】この混合状態に上記添加物が作用することにより、上記ホスト材料Aは添加物と反応してゲスト材料Bとなる。あるいは上記ゲスト材料Bと結晶系が同じであるゲスト材料Cとなる。即ち、上記ホスト材料Aは、これが配向した後に転換されてゲスト材料Bまたはゲスト材料Cとなる。以上により、本請求項6によれば、上記ホスト材料Aが殆どあるいは全く残留していないゲスト材料Bよりなる結晶配向セラミックスを得ることができる。その他、詳細は請求項1と同様である。

【0089】次に、請求項7の発明は形状異方性を有す

るホスト材料Aと、反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pまたは該ゲスト材料Bの前駆体よりなる材料Qとを混合して混合物とする混合工程を行い、次いで、上記混合物を加熱することにより、上記混合物中における上記ホスト材料Aを種結晶として該ホスト材料Aの表面および/または内部で上記ゲスト材料Bの少なくとも一部を生成する加熱工程を行い、次いで、上記ホスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたは該ゲスト材料Bと結晶系が同じであるゲスト材料Cに転換するための添加物を加える添加工程を行い、次いで、上記混合物中における上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させる配向工程を行い、次いで、上記混合物を加熱することにより、上記ホスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたはゲスト材料Cに転換する転換工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法にある。

【0090】本請求項7の混合工程および加熱工程は上述した請求項2と同様である。そして、混合工程および加熱工程の終了後の混合物の状態は、ホスト材料Aとゲスト材料Bとの混合状態を呈している。そして、上記材料Pまたは材料Qの少なくとも一部は上記ホスト材料Aに対してエピタキシャル生成されたゲスト材料Bとなっている。

【0091】この混合状態に対し上記添加工程において上記添加物が添加され、その後の配向工程において上記ホスト材料Aは配向状態となる。その後、転換工程にかかる加熱が行われるため、配向状態にあるホスト材料Aは添加物との反応により消滅しゲスト材料Bまたはゲスト材料Cとなる。即ち、上記ホスト材料Aは、これが配向した後に転換されてゲスト材料Bまたはゲスト材料Cとなる。以上により、本請求項7によれば、上記ホスト材料Aが殆どあるいは全く残留していないゲスト材料Bよりなる結晶配向セラミックスを得ることができる。

【0092】更に、本請求項7によれば、ホスト材料Aに対しゲスト材料Bをエピタキシャル生成させるための加熱（加熱工程）と、ホスト材料Aを添加物を用いて転換させるための加熱（転換工程）とを分離することができる。このため、より配向度の高い結晶配向セラミックスを作製することができる。その他、詳細は請求項2と同様である。

【0093】次に、請求項8の発明は、形状異方性を有するホスト材料Aと、反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pまたは該ゲスト材料Bの前駆体よりなる材料Qと、上記ホスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたは該ゲスト材料Bと結晶系が同じであるゲスト材料Cに転換するための添加物とを混合して混合物とする混合工程を行い、次いで、上記混合物中における上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を配向させる配向工程を行い、次いで、上記混合物を加熱することにより、上記混合物中における上記ホスト材料Aを種結晶として該ホスト材料Aの表面および/または内部で上記ゲスト

材料Bの少なくとも一部を生成すると共に、上記ホスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたはゲスト材料Cに転換する加熱転換工程を行うことを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法にある。

【0094】本請求項8においては、添加物を予めホスト材料Aと材料Pまたは材料Qとに対し混合し、一度の加熱により（加熱転換工程）、ゲスト材料Bのエピタキシャル生成と、ホスト材料Aの転換とを行う。これにより、結晶配向セラミックスの製造工程を短縮することができる。

【0095】なお、上記材料Pまたは材料Qを、上記ゲスト材料Bが生成する化学量論比と同じ組成とした場合について例示する。例えば、ホスト材料Aとしてチタン酸ビスマス、ゲスト材料Bとしてチタン酸ナトリウムビスマスを選び、材料Pまたは材料Qとして、モル比で $B_{i_1} : Na : Ti = 1 : 1 : 2$ となるように元素を含んだ混合物（なお、この混合物は $B_{i_1}O_3, Na_2C_2O_4, TiO_2$ よりなる）を使用したと仮定する。

【0096】この場合には、加熱工程において層状ペロブスカイト型構造の物質であるチタン酸ビスマスまたはチタン酸ビスマスとチタン酸ナトリウムビスマスとが反応して生成した層状チタン酸ナトリウムビスマスと、ペロブスカイト化合物のチタン酸ナトリウムビスマスであるゲスト材料Bとの複合物質が生成してしまうおそれがある。

【0097】しかし、請求項6～8に示すごとく、例えば、ホスト材料Aのチタン酸ビスマスに対し、材料Pまたは材料Qとして上述の混合比を有する（ $B_{i_1}O_3, Na_2CO_3, TiO_2$ よりなる）混合物を用い、添加物として Na_2CO_3 と TiO_2 との混合物を、 $B_{i_1} : Ti_3O_{12} : Na_2CO_3 : TiO_2 = 1 : 2 : 5$ となる比で添加する。これにより上記添加物はホスト材料Aのチタン酸ビスマスと反応して、ゲスト材料Bであるチタン酸ナトリウムビスマスを生成する。以上により、単相の結晶配向セラミックスを得ることができる。

【0098】なお、上記ゲスト材料Bを生成する材料Pまたは材料Qは、前述するごとく種々の物質を使用することができる。ただし、請求項6及び請求項7においては、ホスト材料Aをゲスト材料Bに転換する都合上、相対的に材料Pまたは材料Qの混合量が少なくなる。従つて、上記材料Pまたは材料Qからゲスト材料Bを生成するためのホスト材料Aの表面および/または内部におけるエピタキシャル生成を効果的に行うために、上記材料Pまたは材料Qを溶液等の液相状態またはコロイド状態としてホスト材料Aに混合させることができるとより好ましい。

【0099】なお、ゲスト材料Bと結晶系を等しくするゲスト材料Cが生成された例を以下に説明する。ホスト材料Aとしてチタン酸ビスマス、ゲスト材料Bとしてチタン酸ナトリウムビスマスを選び、材料Pまたは材料Qとして、 $B_{i_1}O_3, Na_2CO_3, TiO_2$ を選ぶ。

また、添加剤として K_2CO_3, TiO_2 を用いる。

【0100】上述の組み合わせにおいては、ホスト材料Aが添加剤との反応により消滅した。従つて、得られた結晶配向セラミックスはペロブスカイト型構造であるゲスト材料B及びゲスト材料Cとよりなり、上記ゲスト材料Cは $B_{i_0.5}Na_{0.5}TiO_3$ と $B_{i_0.5}K_{0.5}TiO_3$ との固溶体とよりなる、 $B_{i_0.5}(Na, K)_{0.5}TiO_3$ である。

【0101】次に、請求項9の発明のように、上記転換工程または上記加熱転換工程の後に上記ゲスト材料Bまたはゲスト材料Cを粒成長させる粒成長工程を行うことが好ましい。これにより、請求項3と同様に結晶配向セラミックスの配向度をより高めることができる。

【0102】なお、本発明の製造方法の初期または途中でゲスト材料B自体をフィラーとして添加することもできる。これにより、結晶配向セラミックスの密度をフィラーを添加しなかった場合よりも、より高くすることができる。

【0103】なお、本発明により得られた結晶配向セラミックスは従来の無配向のセラミックスと比較して優れた特性を有している。従つて、本発明により得られた結晶配向セラミックスは、加速度センサ、焦電センサ、超音波センサ、磁性センサ、電界センサ、温度センサ、ガスセンサ等のセンサ類、熱電変換、圧電トランス等のエネルギー変換素子、圧電アクチュエータ、超音波モータ、レゾネータ等の低損失アクチュエータ、低損失レゾネータ、キャパシタ、イオン伝導体等の広い範囲の機能性セラミックス材料に用いることができる。

【0104】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる結晶配向セラミックスの製造方法及びこれにより得られた試料1、1-a、1-b、1-cの性能につき、図1～図5を用いて、比較試料C1-aと共に説明する。本例にかかる結晶配向セラミックスの製造方法においては、まず、形状異方性を有するホスト材料Aと、反応により結晶異方性の少ないゲスト材料Bを生じる材料Pとを混合して混合物とする（混合工程）。

【0105】次いで、上記混合物中における上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を特定の成形面または成形方向に配向させつつ成形し、成形体となす（配向工程）。次いで、上記成形体を加熱することにより、上記ホスト材料Aを種結晶として該ホスト材料Aの表面および/または内部で上記ゲスト材料Bを生成する（加熱工程）。以上により、ホスト材料Aとゲスト材料Bとなる結晶配向セラミックスを得た。

【0106】本例においては、上記ホスト材料Aとしてチタン酸ビスマス（ $B_{i_4}Ti_3O_{12}$ ）を使用した。また、材料Pとして、 $B_{i_2}O_3, Na_2CO_3, TiO_2$

の3種類の物質を使用した。上記ホスト材料A及び上記材料Pは、両者が含む元素がモル比にて $Bi : Na : Ti = 1 : 1 : 2$ となるよう混合した。また、上記材料Pより生成するゲスト材料Bはチタン酸ナトリウムビスマス($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$)である。

【0107】まず、試料1の製造方法につき説明する。酸化ビスマス、酸化チタンの粉末を塩化ナトリウム、塩化カリウムの粉末と混合して、 1050°C に加熱した。これにより、図1に示すごとく、チタン酸ビスマスの板状粉末が合成された。この板状粉末をホスト材料Aとして使用する。なお、上記図1は、走査型電子顕微鏡(SEM)により撮影された写真である。

【0108】上記ホスト材料Aと材料Pとを、上記ホスト材料Aと上記ゲスト材料B(上記材料Pより生じると仮定される)との間において Ti の比が $1 : 4$ となるよう秤量した。次に、上記ホスト材料Aと材料Pとをエタノール中でボールミル混合し、混合工程を行った。次に、上記混合工程において得られた混合物を乾燥し、粉末とした。上記粉末を一軸加圧成形により成形体とした。この成形体の中には配向した上記ホスト材料Aが含まれている。その後、上記成形体に対し静水圧変形を加えた。以上が配向工程である。

【0109】次に、上記成形体を酸素雰囲気、 800°C で2時間加熱した。その後、更に 1100°C で2時間加熱した。これが加熱工程である。この加熱工程にて上記成形体は焼結体となった。この焼結体が試料1-aである。また、試料1-aの表面を研削し、試料1とした。

【0110】上記試料1をX線回折にて調べ、この結果につき図3に示した。なお、図中のPer()は擬立方晶として表記したペロブスカイト相のミラー指數である。例えばPer(100)とはペロブスカイト相の(100)面を意味する。また、比較対照のため、試料1と同成分であるが、無配向の状態にあるチタン酸ナトリウムビスマスをX線回折にて調べた。この結果を図4に示した。

【0111】ここに(100)面及び(200)面における回折強度を示すピークを α 、(110)面における回折強度を示すピークを β とする。図3、図4によれば、試料1の α/β は上記無配向のチタン酸ナトリウムビスマスにおける α/β と比較して大きいことが分かった。なお、上記結晶面はチタン酸ナトリウムビスマスを擬立方晶とみなして記述した値である。

【0112】これにより、本例にかかる製造方法によれば(100)面の配向したペロブスカイト型結晶構造を有する結晶配向セラミックスを得られたことが分かった。なお、上記焼結体中のホスト材料AのX線回折ピークは原料として用いたチタン酸ビスマスの回折ピークとは異なっているが、これはホスト材料Aとゲスト材料Bとの反応により層状ペロブスカイト化合物である $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ が生じたためである。

【0113】また、試料1における(100)面の配向度をLotgering法に基づいて計算したところ34%であった。さらに、上記試料1-aにおける(100)面の配向度は46%であった。これにより、本例の製造方法によれば、焼結体の表面及び内部の双方に(100)面の配向したペロブスカイト型構造を有する結晶配向セラミックスが得られたことが分かった。

【0114】なお、上記試料1を作製する際に用いた成形体を 800°C で2時間加熱した。更に、加熱の済んだ上記成形体を酸化マグネシウムの粉末中に埋め、 1100°C で8時間ホットプレスした。これにより得られた試料1-bは(100)面の配向度が50%であった。また、試料1-bの破面には、図2に示すごとく、緻密で配向した粒子が観察された。なお、図2は図1と同様にSEMにより撮影したものである。これにより、本例にかかる製造方法の最後にホットプレス等の処理を加えることにより、一層緻密な配向ペロブスカイト型化合物を主成分とする焼結体(結晶配向セラミックス)が得られたことが分かった。

【0115】また、ホスト材料Aと材料Pとを、上記ホスト材料Aとゲスト材料B(上記材料Pより生じると仮定される)との間において体積比が $87.5 : 12.5$ となるよう秤量した。その後は上記試料1を作製した方法と同様にして焼結体とした。この焼結体が試料1-cである。そして、試料1-cにおける(100)面の配向度は23%であった。これにより、ホスト材料Aの比率と得られた結晶配向セラミックスの配向度との間には正の相関があることが分かった。

【0116】次に、比較試料C1-aについて説明する。まず、試料1の作製において用いた材料Pを 850°C 、2時間で熱処理する。これによりチタン酸ナトリウムビスマスの粉末を合成した。なお、この粉末は等軸粒子形状を有していた。この等軸粒子形状の粉末と試料1の作製にホスト材料Aとして使用したチタン酸ビスマスの板状粉末とを、 Ti の比で $4 : 1$ となるよう秤量し、エタノール中でボールミル混合し、混合物とした。上記混合物を試料1を作製した方法と同様にして、焼結体とした。得られた焼結体の表面を研削し、比較試料C1-aを得た。

【0117】上記比較試料C1-aをX線回折にて調べたところ、図5に示す回折パターンを得た。また、比較試料C1-aにおける(100)面の配向度は7%であった。これにより、ホスト材料Aとゲスト材料Bとを混合、配向成形して加熱しただけでは、高い配向度を有する結晶配向セラミックスが得られないことが分かった。

【0118】実施形態例2

次に、本発明にかかる結晶配向セラミックスの製造方法及びこれにより得られた試料2、試料2-aの性能につき、図6、図7を用いて比較試料C2-aと共に説明する。本例にかかる結晶配向セラミックスの製造方法で

は、ホスト材料Aとしてチタン酸ビスマス ($B_{i_4}Ti_3O_{12}$)、材料Pとして $B_{i_2}O_3$ 、 Na_2CO_3 、 TiO_2 の3種類の物質を用いた。また、両者はこれらに含有される元素がモル比にて $B_i : Na : Ti = 1 : 1 : 2$ となるよう混合して使用した。また、上記材料Pより生成するゲスト材料Bは、チタン酸ナトリウムビスマス ($B_{i_0.5}Na_{0.5}TiO_3$) である。

【0119】次に、試料2につき詳細に説明する。上記ホスト材料Aと材料Pとを、上記ホスト材料Aと上記ゲスト材料B（上記材料Pより生じると仮定される）との間において Ti の比が $1 : 4$ となるように秤量した。次に、上記ホスト材料Aと材料Pとに対しエタノールとトルエンとを加えてポールミル混合し、更にバインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてジブチルフタレートを添加して混合し、混合物である均一なスラリーを得た（混合工程）。

【0120】上記スラリーをドクターブレード装置によりテープ成形し、テープ成形体を得た。上記テープ成形体の乾燥後の厚さは約 $0.1 mm$ であった（配向工程）。次に、上記テープ成形体を大気雰囲気、 $600^\circ C$ まで12時間かけて昇温した。その後、温度 $600^\circ C$ で2時間保持した。更に酸素雰囲気で $1100^\circ C$ 、2時間加熱した。以上により試料2となる焼結体を得た（加熱工程）。そして試料2をX線回折にて調べた。この結果につき図6に示した。

【0121】同図によれば、試料2における $\{100\}$ 面及び $\{200\}$ 面のX線回折強度のピークは、実施形態例1において示した無配向のチタン酸ナトリウムビスマスと比較して著しく大きいことが分かった。なお、上記試料2における $\{100\}$ 面の配向度は 66% であった。

【0122】また、試料2を作製するのに用いたテープ成形体を5枚積層し、これを $80^\circ C$ 、 $100 kg/cm^2$ の荷重で圧着し、厚さ約 $0.4 mm$ の積層成形体とした。この積層成形体を上記試料2を作製するのと同様に加熱して、焼結体である試料2-aを得た。そして試料2-aをX線回折にて調べた。この結果につき図7に示した。また、試料2-aにおける $\{100\}$ 面の配向度は 73% であった。これにより、ドクターブレード成形によってより高い配向度が得られること、更に積層圧着によって一層配向度が向上することが分かった。

【0123】次に、比較試料C2-aにつき説明する。チタン酸カリウムウィスカのイオン交換反応で得た含水纖維状酸化チタンと $B_{i_2}O_3$ 、 Na_2CO_3 とを、 $B_i : Na : Ti = 1 : 1 : 2$ となる比に秤量した。これらに対しアセトン中でポールミル混合を行い、スラリーを得た。次に、上記スラリーを乾燥し、粉末とした。

【0124】上記粉末を一軸成形して、成形体とした。上記成形体を酸素雰囲気、 $800^\circ C$ で2時間加熱した。その後、更に $1100^\circ C$ で2時間加熱した。これにより

比較試料C2-aにかかる焼結体を得た。上記比較試料C2-aはX線回折による測定からはチタン酸ナトリウムビスマスであると同定された。しかし、特定の結晶面の配向は観察されなかった。以上により、チタン酸カリウムウィスカーやその誘導体を原料に用いたトボタケイックな反応では、ペロブスカイト型物質の配向材料（結晶配向セラミックス）を作製できないことが分かった。

【0125】実施形態例3

本例は、ホスト材料Aとしてチタン酸ビスマス ($B_{i_4}Ti_3O_{12}$ 、層状ペロブスカイト型) を用い、原料Pとしてフランクス法で合成した板状チタン酸ビスマス粉末、チタンイソプロポキシド、硝酸ストロンチウムを用いて作製した結晶配向セラミックスである。なお、本例にかかるゲスト材料Bはチタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$ 、ペロブスカイト型) である。

【0126】まず、チタンイソプロポキシドのイソプロピルアルコール溶液に板状チタン酸ビスマス粉末を分散させ、攪拌しながら蒸留水を滴下して、チタンイソプロポキシドの加水分解を行なった。

【0127】更に、大過剰の水を加えた後、加熱してイソプロピルアルコールを除いた。次いで、水酸化カリウムと硝酸ストロンチウムとの水溶液を加え、密閉容器中で $180^\circ C$ に加熱したところ、水熱合成反応によってチタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$) の少なくとも一部がチタン酸ビスマスを被覆する形態で合成された。この粉末をドクターブレード成形によって配向させ、 $1100^\circ C$ で焼成し、試料3にかかる焼結体を得た。

【0128】上記試料3の焼結体をX線回折にて調べたところペロブスカイト相の $\{100\}$ 面配向度が 42% であることが確認できた。これにより、本例にかかる製造方法においても高い配向度を有する結晶配向セラミックスが作製できたことが分かった。

【0129】実施形態例4

次に、本発明にかかる結晶配向セラミックスの製造方法及びこれにより得られた試料4の性能につき説明する。なお、本例の製造方法において得られた結晶配向セラミックスにおいてはホスト材料Aが消失し殆ど残留していない。

【0130】本例にかかる結晶配向セラミックスの製造方法について簡単に説明する。まず、ホスト材料Aとゲスト材料Bを生じる材料Pとを混合して混合物とする（混合工程）。次いで、上記混合物を加熱することにより、ホスト材料Aの表面および/または内部でゲスト材料Bの少なくとも一部を生成する（加熱工程）。次いで、上記ホスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたは該ゲスト材料Bと結晶系が同じであるゲスト材料Cに転換させるための添加物を加える（添加工程）。

【0131】次いで、上記ホスト材料Aの結晶面または結晶軸を特定の成形面または成形方向に配向させつつ成

形し、成形体となす（配向工程）。更に、上記成形体を加熱することにより、上記ホスト材料Aを上記ゲスト材料Bまたは上記ゲスト材料Cとする（転換工程）。以上により、結晶配向セラミックスを得た。

【0132】本例においては、上記ホスト材料Aとして、チタン酸ビスマス ($Bi_4Ti_3O_{12}$) を使用した。また、材料Pとして、 Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、 TiO_2 の3種類の物質を、モル比にて $Bi : Na : Ti = 1 : 1 : 2$ となるよう混合した混合物を使用した。また、上記材料Pより生成するゲスト材料Bは、チタン酸ナトリウムビスマス ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$) である。

【0133】また、上記添加物は、2種類使用した。一つの添加物aは、 Bi_2O_3 、 K_2CO_3 、 TiO_2 の3種類の物質を、モル比にて $Bi : K : Ti = 1 : 1 : 2$ となるよう混合した混合物である。もう一つの添加物bは、 Na_2CO_3 と TiO_2 との混合物である。また、ゲスト材料Cは、 $Bi_{0.5}(Na, K)_{0.5}TiO_3$ である。

【0134】次に、試料4につき詳細に説明する。上記ホスト材料Aと材料Pとを、上記ホスト材料Aと上記ゲスト材料B（上記材料Pより生じると仮定される）との間において Ti の比が $1 : 1$ となるように秤量した。次に、上記ホスト材料Aと材料Pとに対しエタノールとトルエンとを加えてボールミル混合し、更にバインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてジブチルフタレートを添加して混合し、混合物である均一なスラリーを得た。

【0135】上記スラリーをドクターブレード装置によりテープ成形し、テープ成形体を得た。次に、上記テープ成形体を大気雰囲気にて $600^\circ C$ まで 12 時間昇温した。その後、温度 $600^\circ C$ に 2 時間保持し、熱処理体を得た。次に、テープ形状をしている上記熱処理体を乳鉢で軽く粉碎した。

【0136】次に、上記粉碎された熱処理体と上記添加物aとを、上記熱処理体に対し最初に添加したホスト材料Aと上記添加物aとが Ti に換算した比で $1 : 1$ となるように秤量した。更に、上記熱処理体を作製する際に最初に添加したチタン酸ビスマスが反応し、チタン酸ナトリウムビスマスを生じるに必要な量の添加物bを添加した。即ち、 Na_2CO_3 と TiO_2 とを、 $Bi_4Ti_3O_{12} : Na_2CO_3 : TiO_2 = 1 : 2 : 5$ のモル比で添加した。以上により添加物aと添加物bと粉碎した熱処理体とよりなる粉末を得た。

【0137】上記粉末に対しエタノールとトルエンとを加えてボールミル混合し、更にバインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてジブチルフタレートを添加、混合し、混合物である均一なスラリーを得た。

【0138】上記スラリーをドクターブレード装置によりテープ成形し、テープ成形体を得た。上記テープ成形

体を乾燥し、これを 20 枚重ねて圧着した。次に、この圧着したテープ成形体を大気雰囲気 $600^\circ C$ まで 12 時間かけて昇温した。その後、これを $600^\circ C$ 、2 時間にて加熱し、焼結体とした。上記焼結体を酸化マグネシウムの粉末中に埋め、酸素雰囲気で $1100^\circ C$ 、2 時間ホットプレスした。以上により試料4を得た。

【0139】上記試料4をX線回折にて調べた。これにより試料4はチタン酸ビスマスに由来するX線回折強度のピークを持たない、ペロブスカイト相である $Bi_{0.5}(Na, K)_{0.5}TiO_3$ のみより構成されていることが分かった。また、上記試料4における {100} 面の配向度は 23 % であった。以上により本例にかかる製造方法によって、高い配向度を有しかつホスト材料Aであるチタン酸ビスマスを殆ど含まない結晶配向セラミックスを作製できることが分かった。

【0140】次に、 Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 TiO_2 の4種類の物質をモル比にて $Bi : Na : K : Ti = 1 : 11 / 14 : 3 / 14 : 2$ となるよう混合した混合物を秤量し、エタノール中でボールミル混合した。上記混合物を乾燥することにより得られた粉末を $850^\circ C$ で 2 時間加熱し、その後、再びエタノール中でボールミル粉碎した。

【0141】上記粉碎物を乾燥し、得られた粉末を一軸加圧成形後、静水圧成形して成形体とした。その後、上記成形体を酸化マグネシウムの粉末中に埋め、酸素雰囲気で $1100^\circ C$ 、2 時間ホットプレスした。以上により、試料4と同じ組成を有するが無配向（配向度は 0 % であった。）のセラミックスである比較試料C4-aを得た。これにより、原料となる化合物を混合して配向成形し、焼成しても結晶配向セラミックスを得ることができないことが分かった。

【0142】実施形態例5
本例も、ホスト材料Aが殆ど残留していない結晶配向セラミックスにつき説明する。ホスト材料Aとして炭酸ストロンチウム、酸化チタンの粉末を塩化ナトリウム、塩化カリウムの粉末と混合して $1300^\circ C$ に加熱することにより得られた層状チタン酸ストロンチウム ($Sr_3Ti_2O_7$) の板状粉末を用いた。また、材料Pとして $SrCO_3$ と TiO_2 との混合物を使用した。上記材料Pより生成したゲスト材料Bは $SrTiO_3$ である。

【0143】上記層状チタン酸ストロンチウムと $SrCO_3$ 、 TiO_2 とをモル比で $Sr_3Ti_2O_7 : SrCO_3 : TiO_2 = 1 : 1 : 2$ となるよう秤量した。これらをエタノール中でボールミル混合し、混合物とした。上記混合物を乾燥させて粉末とした。

【0144】次に、上記粉末に対し一軸加圧成形、次いで静水圧成形を施し成形体とした。上記成形体を、酸素雰囲気、 $1000^\circ C$ で 2 時間加熱し、更に、 $1300^\circ C$ で 2 時間加熱し、焼結体とした。上記焼結体の表面を研削除去し、試料5とした。

【0145】上記試料5をX線回折で調べた。これにより、上記試料5においてはホスト材料Aにかかるパターンが観察されず SrTiO_3 単層の回折パターンのみが観察された。また、上記試料5の研削除去前の焼結体における{100}面の配向度は10%であった。これにより、加熱工程と転換工程とを分離しなくとも結晶配向セラミックスが得られることが分かった。ただし、その配向度は若干小さいということも分かった。

【0146】実施形態例6

本例も、ホスト材料Aが殆ど残留していない結晶配向セラミックスについて説明する。まず、ホスト材料Aとして、実施形態例5において示したものと同様の層状チタン酸ストロンチウム($\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$)の板状粉末を用いた。また、材料Pとして、バリウムメトキシエトキシドとチタニウムメトキシエトキシドの溶液を使用した。上記材料Pより生成したゲスト材料Bはチタン酸バリウムである。また、ゲスト材料Cはチタン酸バリウムストロンチウムである。

【0147】バリウムメトキシエトキシド、チタニウムメトキシエトキシドを $\text{Ba} : \text{Ti} = 1 : 1$ の比で秤量し、メトキシエタノール中に溶解後、還流を行い、溶液を得た。上記溶液に対し、上記層状チタン酸ストロンチウムを浸して攪拌すると共に上記溶液中に存在する Ba の3倍のモル数に相当する蒸留水を溶液に対しゆっくりと滴下した。その後、これを乾燥させて、粉末とした。この粉末は、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ の表面にチタン酸バリウム(BaTiO_3)の前駆体が付着した状態となっている。

【0148】次に、上記粉末を酸素雰囲気、900°Cで一時間加熱した。その後、上記粉末において、最初に添加した $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ に対するモル比にて BaC_2O_4 、 TiO_2 を $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 : \text{BaCO}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 1 : 2$ となるように秤量した。上記粉末と、 BaCO_3 、 TiO_2 とをエタノール中でポールミル混合した。これにより得られた混合物を乾燥し、粉末を得た。

【0149】上記粉末を一軸加圧成形して、静水圧成形を施し、成形体とした。上記成形体を、酸素雰囲気、1300°Cで2時間加熱した。その後、更に1450°Cで2時間加熱して焼結体とした。上記焼結体の表面を研削除去し、試料6とした。

【0150】上記試料6をX線回折にて調べた。上記試料6においては、ホスト材料Aにかかるパターンが観察されず、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 単相の回折パターンのみが観察された。また、上記試料6の研削除去前の焼結体における{100}面の配向度は32%であった。これにより、加熱工程と転換工程とを分離することによって、高い配向度を有する結晶配向セラミックスが得られることが分かった。

【0151】実施形態例7

本例は、ホスト材料Aと材料Pとを混合する際にホスト材料Aをゲスト材料Bに転換するための添加物を加えて作製した結晶配向セラミックスについて、試料7、試料7-a～dを用いて説明するものである。

【0152】実施形態例1で作製したチタン酸ビスマス($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)板状粉末(ホスト材料A)と Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、 TiO_2 (材料P及び添加物)とを、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} : \text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{TiO}_2 = 4 : 7 : 15 : 48$ のモル比となるように秤量した。これは、元素のモル比では $\text{Bi} : \text{Na} : \text{Ti} = 1 : 1 : 2$ であり、この総てが反応すれば、ペロブスカイト化合物 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (ゲスト材料B)となる組成比にあたる。

【0153】これら四種類の原料にエタノールとトルエンを加えてポールミル混合し、さらにバインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてジブチルフタレートを添加して混合し、得られた均一なスラリーをドクターブレード装置によりテープ成形し、テープ成形体を得た。上記テープ成形体を酸素雰囲気で600°Cまで12時間かけて昇温した。その後、600°Cで2時間保持した。得られた熱処理体を酸素雰囲気で1100°C、2時間加熱した。以上により試料7にかかる常圧焼結体を得た。

【0154】上記試料7をX線回折で調べたところ、チタン酸ビスマスからの回折ピークは消えてペロブスカイト相である $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ の単相焼結体にかかるピークのみが観察できた。上記試料7における{100}面の配向度を計算したところ、表面で23%、内部で16%であった。以上により、本例によれば、最初からホスト材料A、材料Pに対し添加物を混合した場合でも、ホスト材料Aを殆ど含まない結晶配向セラミックスが得られることが分かった。

【0155】次に、上記テープ成形体を5枚重ねて100kg/cm²の圧力で80°C×10分の積層圧着を行い、圧着体を作製した。さらに、隙間を徐々に小さくした双ローラーを用いて上記圧着体の厚みが当初の2分の1になるまで1次圧延を行った。

【0156】得られた1次圧延体を4枚積層して前と同じ条件で圧着し、1次圧延・積層圧着体とした。その後、この1次圧延・積層圧着体を酸素雰囲気600°Cまで12時間かけて昇温後、600°Cで2時間保持した。このようにして作製した熱処理体を酸素雰囲気、1100°C、10時間で加熱した。得られた常圧焼結体を試料7-aとした。

【0157】上記試料7-aをX線回折で調べたところ、チタン酸ビスマスからの回折ピークは消えて、ペロブスカイト相である $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ の単相焼結体にかかるピークのみが観察できた。上記試料7-aにおける{100}面の配向度を計算したところ、表面で80%、内部で64%であった。以上により、圧延、

積層圧着等の操作を製造工程に加えることにより更に配向度の高い結晶配向セラミックスを作製できることが分かった。

【0158】また、上記1次圧延体を酸素雰囲気600℃で2時間保持することにより熱処理を行った。これにより得られた熱処理体に3000kg/cm²の静水圧加圧処理を行い、密度を約25%増加させた。この静水圧処理体を酸素雰囲気で1100℃および1150℃で10時間加熱した。以上により得られた常圧焼結体を試料7-b(1100℃で焼結したもの)、試料7-c(1150℃で焼結したもの)とした。

【0159】上記試料7-b及びcをX線回折で調べたところ、チタン酸ビスマスからの回折ピークは消えてペロブスカイト相であるBi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃の単相焼結体からのピークのみが観察できた。上記試料7-bの{100}面の配向度を計算したところセラミックスの内部で56%であった。試料7-cは80%であった。また、焼結体密度は試料7-bが理論値の90%，試料7-cが96%であった。これにより、熱処理によって脱脂とゲスト材料Bの合成を済ませた試料に静水圧加圧処理を行うことにより配向度と焼結体密度を高めることができるということが分かった。

【0160】また、上記1次圧延・積層圧着体を双ローラーで厚みが2分の1になるまで再度圧延した(2次圧延)。この2次圧延体を4枚積層して圧着した後、酸素雰囲気600℃まで12時間かけて昇温後、600℃で2時間保持した。得られた熱処理体を酸素雰囲気、1100℃、10時間加熱した。これにより試料7-dにかかる常圧焼結体を得た。

【0161】上記試料7-dをX線回折で調べたところ、チタン酸ビスマスからの回折ピークは消えてペロブスカイト相であるBi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃の単相焼結体のピークのみが観察された。

【0162】そして、試料7-dの{001}面の配向度を計算したところ、表面で80%，内部で69%であった。また、試料7-dの表面を研削した後の内部のX線回折パターンを図8に示した。これにより、圧延を繰り返し行うことによって試料内部の配向度が高まることが分かった。

【0163】以上の各試料7, 7-a~dより、本例にかかる製造方法によって一軸配向した擬立方ペロブスカイト型の結晶構造を有する結晶配向セラミックスを容易に作製できることが分かった。

【0164】実施形態例8

本例は、ホスト材料Aと材料Pとを混合する際にホスト材料Aをゲスト材料Bに転換するための添加物を加えて作製した結晶配向セラミックスについて、試料8-a~d、比較試料C8-aを用いて説明するものである。

【0165】実施形態例1で合成したチタン酸ビスマスBi₄Ti₃O₁₂の板状粉末と、後述するチタン酸ナト

リウムカリウムビスマス(Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}TiO₃)の等軸形状微粉末と、Bi₂O₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、TiO₂とが、Bi₄Ti₃O₁₂:(Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}TiO₃):Bi₂O₃:Na₂CO₃:K₂CO₃:TiO₂=1:3:1:2.55:0.45:9のモル比となるように秤量した。これは、元素のモル比ではBi:Na:K:Ti=1:0.85:0.15:2であり、これらの総てが反応すれば、ペロブスカイト化合物(Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}TiO₃)となる組成比にあたる。

【0166】即ち、チタン酸ナトリウムカリウムビスマス(Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}TiO₃)の等軸形状微粉末がゲスト材料B、Bi₂O₃とNa₂CO₃とK₂CO₃とTiO₂とがゲスト材料Bの原料P、チタン酸ビスマス(Bi₄Ti₃O₁₂)の板状粉末がホスト材料A、Na₂CO₃とK₂CO₃とTiO₂とがホスト材料Aをゲスト材料Bに転換する添加物にあたる。

【0167】これらの原料粉末にエタノールとトルエンとを加えてポールミル混合し、さらにバインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてジブチルフタレートを添加して混合し、得られた均一なスラリーをドクターブレード装置によりテープ成形し、テープ成形体を得た。

【0168】室温で乾燥後、厚さ約100μmとなった上記テープ成形体を2枚重ねて80℃、100kg/cm²の条件で圧着し、二軸ロールで厚みが約2分の1になるまで圧延し、圧延成形体とした。

【0169】上記圧延成形体を、酸素雰囲気600℃または700℃で2時間加熱し、脱脂を行った。その後、酸素雰囲気1150℃で10時間常圧焼結した。これが試料8-a(600℃で加熱したもの)、8-b(700℃で加熱したもの)である。

【0170】また、上記圧延成形体を酸素雰囲気で700℃で2時間加熱し、脱脂を行った。その後、得られた脱脂体に3000kg/cm²または4000kg/cm²の静水圧成形処理を加えた。その後、酸素雰囲気1150℃で10時間常圧焼結した。これが試料8-c(3000kg/cm²静水圧成形処理)、試料8-d(4000kg/cm²の静水圧成形処理)である。

【0171】以上の試料8-a~dの表面をX線回折で調べたところ、いずれもペロブスカイト型の単相回折ピークが観察された。そして、ペロブスカイト型であるチタン酸ナトリウムカリウムビスマス(Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}TiO₃)の(100)面および(200)面の回折ピークをα、(110)面の回折ピークをβ(いずれも擬立方晶として結晶面を記述した)とすると、β/α(αに対するβの比)が、無配向のチタン酸ナトリウムカリウムビスマス(Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}TiO₃)粉末のβ/αに比べ、著しく大きな値となつた。

【0172】更に、試料8-a～dの{100}面の配向度をLotgering法により計算したところ、その配向度はいずれも90%以上であった。更に、試料8-a～dの表面層を研削により削除してX線回折で調べ、これに基づいてLotgering法により計算した{100}面の配向度も80%以上であった。

【0173】更に、表面の配向度が93%である試料8-c（相対密度96.0%）を厚み0.5mm×直径11mmのペレットに加工し、共振反共振法にて圧電特性を測定した。その結果は、Kp（面効果電気機械結合係数）=0.404、Kt（厚み効果電気機械結合係数）=0.472、d31（横効果圧電d定数）=57.7pC/N、g31（横効果圧電g定数）=11.4mV/m/Nとなった。後述する同じ条件で焼結した無配向の比較試料C8-aに比べ、上記試料はKpで約4割、d31とg31で約6割高い特性を示した。また、誘電損失も、約4割低い値を示した。

【0174】以上により、本例によれば、配向度が高く、ほぼゲスト材料Bのみよりなる結晶配向セラミックスを作製することができ、また得られた結晶配向セラミックスは各種圧電特性、誘電特性に優れ、優れた性能を有する、の材料として好適であることが分かった。

【0175】次に、比較試料C8-aについて説明する。Bi₂O₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、TiO₂を、Bi:Na:K:Ti=1:0.85:0.15:2となる比に秤量し、エタノール中ボールミル混合した。その後、これを乾燥させ、得られた乾燥粉末を、850℃×2時間で熱処理した。以上により、チタン酸ナトリウムカリウムビスマス(Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}TiO₃)の粉末を合成した。そして、上記合成粉末を直径3mmのジルコニアボールを用いてエタノール中で微粉碎した。

【0176】以上により得られたチタン酸ナトリウムカリウムビスマス(Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}TiO₃)の等軸形状微粉末を200MPaで一軸加圧した。その後、さらに4000kg/cm²の静水圧成形処理を加えた。次に、得られた成形体を酸素雰囲気1150℃で10時間常圧焼結した。これにより、比較試料C8-aを得た。

【0177】比較試料C8-aの表面を研削し、X線回折で調べたところ、相対密度は99.2%であったが、無配向焼結体である事が明らかとなった。この無配向焼結体を厚み0.5mm×直径11mmのペレットに加工し、共振反共振法にて圧電特性を測定したところ、Kp=0.295、Kt=0.427、d31=36.7pC/N、g31=7.0mVm/Nであった。

【0178】これにより、原料を混合し、配向成形を施したとしても、結晶配向セラミックスを得ることはできないことが分かった。そして、このようなセラミックスの圧電特性、誘電特性は結晶配向セラミックスと比較し

て劣っていることが分かった。

【0179】実施形態例9

本例は、ホスト材料Aと材料Pとを混合する際にホスト材料Aをゲスト材料Bに転換するための添加物を加えて作製した結晶配向セラミックスについて、試料9を用いて説明するものである。

【0180】実施形態例1で合成したチタン酸ビスマス(Bi₄Ti₃O₁₂)の板状粉末と、PbO、Bi₂O₃、NiO、TiO₂とが、Bi₄Ti₃O₁₂:PbO:Bi₂O₃:NiO:TiO₂=4:30:7:15:33のモル比となるように秤量した。これは、元素のモル比ではBi:Pb:Ni:Ti=2:2:1:3であり、この総てが反応すれば、ペロブスカイト化合物(Pb_{0.5}Bi_{0.5}Ni_{0.25}Ti_{0.75}O₃)となる組成比にあたる。

【0181】即ち、Pb_{0.5}Bi_{0.5}Ni_{0.25}Ti_{0.75}O₃がゲスト材料Bであり、これをPBNTと呼ぶ事にする。また、チタン酸ビスマス(Bi₄Ti₃O₁₂)の板状粉末がホスト材料A、PbOとBi₂O₃とNiOとTiO₂とがゲスト材料の原料となる材料P、PbOとNiOとTiO₂とがホスト材料Aをゲスト材料Bに転換する添加物にあたる。また、この他に、最終的に得られるペロブスカイト化合物1モルに対し、0.0005モルの炭酸マンガンを絶縁破壊防止剤として加えた。

【0182】これらの原料粉末にエタノールとトルエンとを加えてボールミル混合し、さらにバインダーとしてポリビニルチラール、可塑剤としてジブチルフタレートを添加して混合し、得られた均一なスラリーをドクターブレード装置によりテープ成形し、テープ成形体を得た。

【0183】室温で乾燥後、厚さ約100μmとなった上記テープ成形体を20枚重ねて80℃、100kg/cm²の条件で圧着し、二軸ロールで厚みが約2分の1になるまで圧延し、圧延成形体とした。上記圧延成形体を酸素雰囲気600℃で2時間加熱し、脱脂を行った。この脱脂体を酸素雰囲気1100℃で5時間常圧焼結した。これが試料9である。

【0184】上記試料9を研磨し、得られた研磨面をX線回折で調べた。その結果、正方晶ペロブスカイト型の単相回折ピークが観察された。即ち、(100)面、(001)面および(200)面、(002)面の回折ピーク（いずれも擬立方晶表示の{100}面に由来する回折である）が大きく、Lotgering法による配向度は14%であった。以上により、本例にかかる製造方法によりほぼゲスト材料Bよりなる結晶配向セラミックスが得られたことが分かった。

【0185】実施形態例10

本例は、ホスト材料Aと材料Pとを混合する際にホスト材料Aをゲスト材料Bに転換するための添加物を加えて作製した結晶配向セラミックスについて、試料10、比

較試料10を用いて説明するものである。

【0186】水酸化ストロンチウム、酸化チタンの粉末を塩化ナトリウム、塩化カリウムの粉末と混合して1200℃に加熱し、層状チタン酸ストロンチウム($\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$)の板状粉末を合成した。また、炭酸ストロンチウム、酸化チタンの粉末を $\text{Sr} : \text{Ti} = 1 : 1$ の比で秤量し、エタノール中でボールミル混合した。乾燥後の混合粉末を、1200℃×2時間で熱処理し、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)の粉末を合成した。合成粉末は直径3mmのジルコニアボールを用いてエタノール中で微粉碎した。

【0187】また、上記層状チタン酸ストロンチウム($\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$)板状粉末と、上記チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)微粉末と、 SrCO_3 と、 TiO_2 を、モル比で $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 : \text{SrTiO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 6 : 1 : 2$ となるように秤量した。

【0188】これらの原料粉末にトルエンとエタノールを加えて20時間ボールミル混合し、さらにバインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてジブチルフタレートを添加して混合した。得られた均一なスラリーをドクターブレード装置によりテープ成形し、テープ成形体を得た。

【0189】室温で乾燥後に厚さ約100μmとなった上記テープ成形体を20枚重ねて80℃、100kg/cm²の条件で圧着し、二軸ロールで厚みが約2分の1になるまで圧延し、圧延成形体とした。上記圧延成形体を酸素雰囲気600℃で2時間加熱し、脱脂を行った。この脱脂体に3000kg/cm²の静水圧成形処理を加えた後、酸素雰囲気1350℃で10時間常圧焼結した。これにより試料10にかかる常圧焼結体を得た。

【0190】上記試料10の表面をX線回折で調べたところ、該試料10は{100}面の配向度が62%である単相 SrTiO_3 であることが分かった。更に、上記試料10を表面研磨したところ配向度が51%となつた。以上により、本例の製造方法によれば、ほぼゲスト材料Bよりなる結晶配向セラミックスが得られることが分かった。

【0191】次に、比較試料C10について説明する。炭酸ストロンチウム、酸化チタンの粉末を $\text{Sr} : \text{Ti} = 1 : 1$ の比で秤量し、エタノール中でボールミル混合した。乾燥後の混合粉末を、1200℃×2時間で熱処理し、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)の粉末を合成した。その後、合成粉末を直径3mmのジルコニアボールを用いてエタノール中で微粉碎した。

【0192】このチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)の等軸形状微粉末を200MPaで一軸加圧し、さらに3000kg/cm²の静水圧成形処理を加えた後、この成形体を酸素雰囲気、1350℃で10時間常圧焼結した。これにより比較試料C10にかかる常圧焼

結体を得た。比較試料C10をX線回折で調べたところ無配向焼結体である事が明らかとなった。これにより、原料を混合し、配向成形を施したとしても、結晶配向セラミックスを得ることはできないことが分かった。

【0193】実施形態例11

本例は、ホスト材料Aと材料Pとを混合する際にホスト材料Aをゲスト材料Bに転換するための添加物を加えて作製した結晶配向セラミックスについて、試料11、比較試料11を用いて説明するものである。

【0194】炭酸カルシウム、酸化チタンの粉末を塩化ナトリウム、塩化カリウムの粉末と混合して1400℃に加熱し、層状チタン酸カルシウム($\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$)の板状粉末を合成した。この層状チタン酸カルシウム($\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$)板状粉末と、固相法で合成したチタン酸カルシウム(CaTiO_3)微粉末と、 CaCO_3 と、 TiO_2 を、モル比で $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 : \text{CaTiO}_3 : \text{CaCO}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 6 : 1 : 2$ となるように秤量した。

【0195】これらの原料粉末にトルエンとエタノールを加えて20時間ボールミル混合し、さらにバインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてジブチルフタレートを添加して混合した。得られた均一なスラリーをドクターブレード装置によりテープ成形し、テープ成形体とした。室温で乾燥後に厚さ約100μmとなった上記テープ成形体を20枚重ねて80℃、100kg/cm²の条件で圧着し、二軸ロールで厚みが約2分の1になるまで圧延し、圧延成形体とした。上記圧延成形体を酸素雰囲気600℃で2時間脱脂し、さらに1400℃で10時間加熱した。得られた常圧成形体を試料11とした。

【0196】上記試料11の表面を研削除去しX線回折で調べたところ、 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ の回折ピークは消失し、斜方晶 CaTiO_3 単相の回折パターンのみが観察された。また、 CaTiO_3 粉末のX線回折パターンを基準として試料11の擬立方晶表示で{100}面の配向度を計算したところ50%であった。これにより、本例の製造方法によりほぼゲスト材料Bよりなる結晶配向セラミックスが得られたことが分かった。

【0197】次に、比較試料C11について説明する。炭酸カルシウム、酸化チタンの粉末を $\text{CaCO}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 1$ となるように秤量し、エタノール中でボールミル混合し、1200℃に加熱した。合成粉末は直径3mmのジルコニアボールを用いてエタノール中で微粉碎した。この粉末を200MPaで一軸加圧し、さらに3000kg/cm²の静水圧成形処理を加えた後、この成形体を酸素雰囲気1400℃で5時間焼結した。これにより比較試料C11にかかる常圧焼結体を得た。

【0198】比較試料C11の表面を研削し、X線回折で調べたところ、斜方晶 CaTiO_3 単相の回折パターンが得られたが、結晶配向は観察されなかった。これに

より、原料を混合し、配向成形を施したとしても、結晶配向セラミックスを得ることはできないことが分かつた。

【0199】

【発明の効果】上記のごとく、本発明によれば、従来方法では製造が困難であったペロブスカイト型構造を有する化合物に代表される、等方性または擬等方性の構造を有する酸化物多結晶セラミックスからなる結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができ、また上述の等方性または擬等方性の構造を有する酸化物多結晶セラミックスよりなる厚みのあるバルク材料を得ることができる、結晶配向セラミックスの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1にかかる、ホスト材料Aの粒子構造を示す図面代用写真（倍率1500倍）。

【図2】実施形態例1にかかる、本発明の結晶配向セラミックスである試料1-bのセラミック材料の組織を示

す図面代用写真（倍率1500倍）。

【図3】実施形態例1にかかる、本発明の結晶配向セラミックスである試料1のX線回折強度の回折パターンを示す説明図。

【図4】実施形態例1にかかる、試料1と同成分である、無配向の酸化物多結晶セラミックスのX線回折強度の回折パターンを示す説明図。

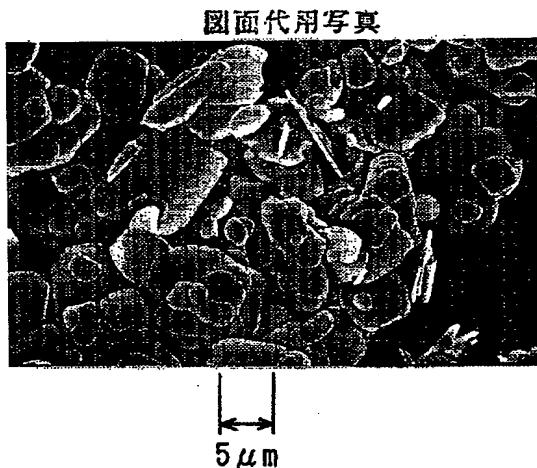
【図5】実施形態例1にかかる、比較試料C1-aのX線回折強度の回折パターンを示す説明図。

【図6】実施形態例2にかかる、本発明の結晶配向セラミックスである試料2のX線回折強度の回折パターンを示す説明図。

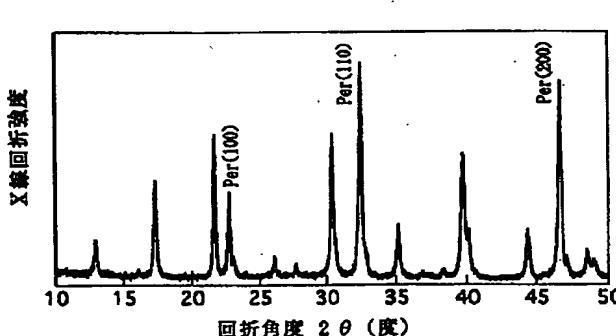
【図7】実施形態例2にかかる、本発明の結晶配向セラミックスである試料2-aのX線回折強度の回折パターンを示す説明図。

【図8】実施形態例7にかかる、本発明の結晶配向セラミックスである試料7-dの表面を研削した後の内部のX線回折パターンを示す説明図。

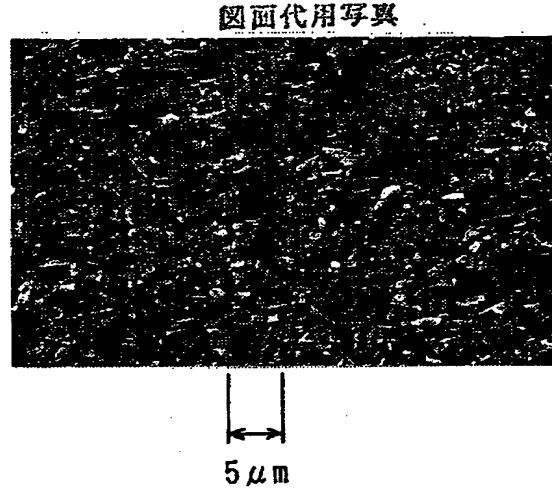
【図1】



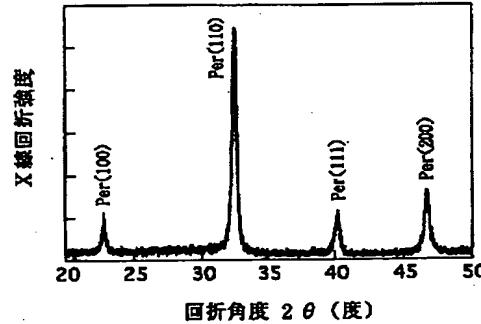
【図3】



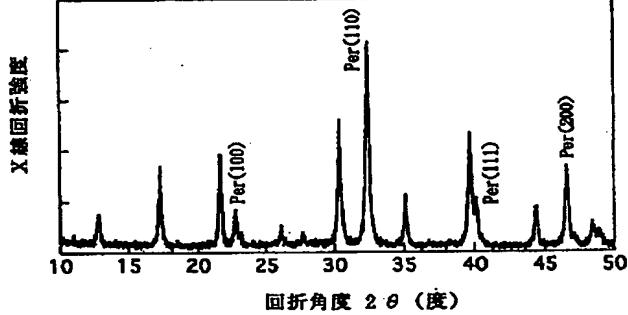
【図2】



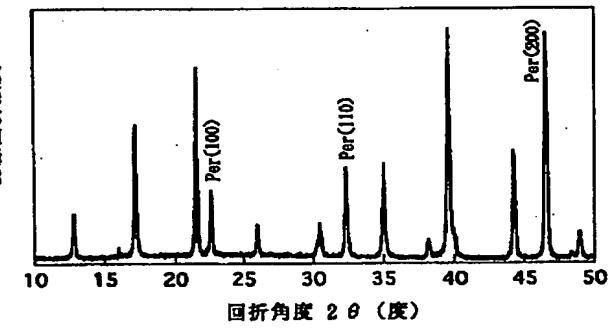
【図4】



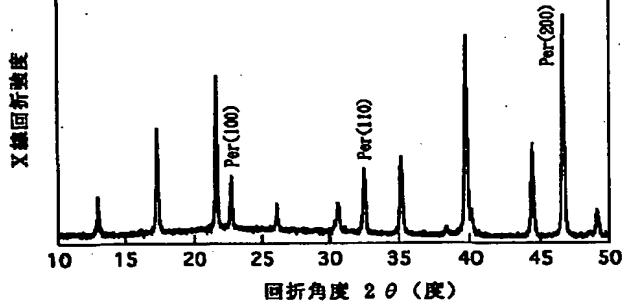
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

